

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-239300

(43)Date of publication of application : 17.09.1993

(51)Int.CI.

C08L 27/16
C08K 3/22
C08K 5/05
C08K 5/49

(21)Application number : 04-038260

(71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD

(22)Date of filing : 26.02.1992

(72)Inventor : KURIHARA MASAKAZU
SAITO HIROSHI

(54) FLUORORUBBER VULCANIZING COMPOSITION

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain a fluoroelastomer vulcanizing composition having excellent vulcanizing speed and superb rubberiness and tensile properties (tensile strength, elongation, etc.).

CONSTITUTION: The objective fluoroelastomer composition comprises an elastomeric copolymer comprising vinylidene fluoride units and at least one other fluorinated monomer units, a vulcanizing accelerator comprising triphenylphosphine substituted by an alkoxy group, phenoxy group or both the groups or at least one salt thereof, a polyol crosslinking agent, and a bivalent metal oxide, bivalent metal hydroxide or mixture thereof.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平 5-239300

(43) 公開日 平成 5 年 (1993) 9 月 17 日

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	府内整理番号	F I	技術表示箇所
C08L 27/16	LGG	9166-4J		
C08K 3/22	KJG	7167-4J		
5/05	KJJ	7167-4J		
5/49	KJM	7167-4J		

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全 5 頁)

(21) 出願番号 特願平 4-38260	(71) 出願人 000000033 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜 1 丁目 2 番 6 号
(22) 出願日 平成 4 年 (1992) 2 月 26 日	(72) 発明者 栗原 正和 神奈川県川崎市川崎区夜光 1 丁目 3 番 1 号 旭化成工業株式会社内 (72) 発明者 齊藤 廣 神奈川県川崎市川崎区夜光 1 丁目 3 番 1 号 旭化成工業株式会社内

(54) 【発明の名称】フッ素ゴム加硫組成物

(57) 【要約】

【構成】 (A) フッ化ビニリデン単位と少なくとも 1 種の他のフッ素含有単量体単位とを有するエラストマー共重合体、 (B) アルコキシ基、 フエノキシ基、 又はこれらの両方の基で置換されたトリフェニルホスフィン、あるいはこれらの少くとも一つの塩からなる、 加硫促進剤、 (C) ポリオール架橋剤及び (D) 二価金属酸化物、 二価金属水酸化物又はこれらの混合物を含有して成るフルオロエラストマー加硫組成物。

【効果】 本発明はフルオロエラストマー加硫組成物にすぐれた加硫速度とすぐれたゴム弾性と引張物性（引張強さ、 伸び）を与えるという効果を奏する。

1

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 (A) フッ化ビニリデン単位と少なくとも 1 種の他のフッ素含有単量体単位とを有するエラストマー共重合体、(B) アルコキシ基又はフェノキシ基又はこれらの両方の基で置換された、トリフェニルホスフィン、あるいはこれらの少なくとも一つのものの塩、からなる、加硫促進剤、(C) ポリオール架橋剤及び(D) 二価金属酸化物、二価金属水酸化物又はこれらの混合物を含有して成る、フルオロエラストマー加硫組成物。

【請求項 2】 (B) 成分がトリス(2,6-ジトキシフェニル)ホスフィンである請求項 1 に記載の加硫組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】 本発明は硬化可能なフッ素ゴムの加硫組成物、さらに詳しくいえば、加硫速度が改良され、かつ加硫物性、耐熱性、耐油性、耐薬品性に優れたフッ素ゴムの加硫組成物に関するものである。

【0002】

【従来技術】 従来、芳香族ポリオール加硫における加硫促進剤として、例えば第 4 級ホスホニウム塩(特公昭 51-11138 号公報)、第 4 級アンモニウム塩(特公昭 52-38072 号公報)、8-アルキル(又はアルキル)-1,8-ジアザーバイシクロ[5.4.0]ヘキサエンの第 4 級アンモニウム塩(特公昭 52-8863 号公報)、アミノホスフイン酸誘導体(特公昭 58-17222 号公報)、ビス(トリアリールホスフイン)イミニューム塩(ヨーロッパ特許公開 120,462-A 号)などが知られている。

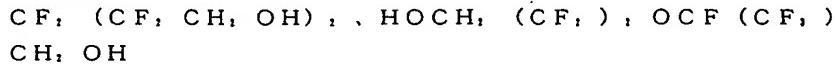
【0003】 トリフェニルホスフィン等の 3 級ホスフインも若干の加硫促進能力がある事は知られているが加硫速度が小さく実用的でなかった。

【0004】

【発明が解決しようとする課題】 本発明の目的は、加硫速度にすぐれ実用性のある 3 級ホスフイン加硫促進剤の開発にある。

【0005】

【課題を解決するための手段】 本発明者らは種々の 3 級ホスフイン化合物の加硫促進能力を鋭意研究を重ねた結果、アルコキシ基又はフェノキシ基、又は両方の基で置換されたトリフェニルホスフィンが加硫速度にすぐれ、特にトリス(2,6-ジメトキシフェニル)ホスフインがすば抜けており、引張物性とのバランスにもすぐ



などの含フッ素ポリヒドロキシ脂肪族化合物が挙げられる。又、これらはアルカリ金属塩又はアルカリ土類金属塩であっても良いし、2 種以上組合わせて用いても良い。

れることを見い出し本発明を完成するに到った。

【0006】 すなわち、本発明は(A) フッ化ビニリデン単位と少なくとも 1 種の他のフッ素含有単量体単位とを有するエラストマー共重合体(B) アルコキシ基又はフェノキシ基又はこれらの両方の基で置換された、トリフェニルホスフィン、あるいはこれらの少くとも一つのものの塩、からなる、加硫促進剤(C) ポリオール架橋剤、及び(D) 二価金属酸化物又は二価金属水酸化物又はこれらの混合物を含有してなる、フルオロエラストマー加硫組成物である。

【0007】 本発明でいう、(A) 成分のフッ化ビニリデン単位と少なくとも一種の他のフッ素含有単量体単位を有するエラストマー共重合体の具体例としては、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロパン共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロパン-1,1,1,2,3-ペンタフルオロプロパン共重合体、フッ化ビニリデン-ヘキサフルオロプロパン-テトラフルオロエチレン共重合体などが挙げられる。これらの共重合体の加硫は、共重合体中のフッ化ビニリデン単位やペントフルオロプロパン単位などの分子中の水素の化学的方法による脱フッ素化水素反応により生成した二重結合を架橋点として行われる。

【0008】 本発明において、とくに重要な成分である(B) 成分のアルコキシ基又はフェノキシ基、又は両方の基で置換された、トリフェニルホスフィンあるいはその塩から成る加硫促進剤の代表的なものとしては、トリス(4-メトキシフェニル)ホスフイン、トリス(2,6-ジメトキシフェニル)ホスフイン、トリス(4-フェノキシフェニル)ホスフイン又はトリス(2,6-ジメトキシフェニル)ホスフイン、トリス(4-フェノキシ-2,6-ジメトキシフェニル)ホスフイン、あるいはこれらのリン酸塩、酢酸塩、塩酸塩、フッ化水素酸塩、等が挙げられる。B 成分の配合量は(A) 成分の 100 重量部当り、0.05~5 重量が望ましい。

【0009】 本発明でいう(C) 成分のポリオール架橋剤は、ポリヒドロキシ芳香族化合物及び含フッ素ポリヒドロキシ脂肪族化合物の中から選ばれた少なくとも 1 種の化合物が挙げられる。主にビスフェノール A-F が使用されるがその他にビスフェノール A、ハイドロキノン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルケトン、などの芳香族ポリヒドロキシ化合物、

【0010】 本発明の加硫組成物において(D) 成分として用いる二価金属酸化物又は二価金属水酸化物又はこれらの混合物は、例えばマグネシウム、亜鉛、カルシウム、鉛などの二価金属の酸化物又は水酸化物又はそれら

の混合物であって、これらは弱酸の金属塩1～70重量%を含有していてもよい。この弱酸の金属塩としては、例えばバリウム、ナトリウム、カリウム、鉛、カルシウムなどのステアリン酸塩、安息香酸塩、炭酸塩、シユウ酸塩、亜リン酸塩などが挙げられる。

【0011】本発明の加硫組成物においては、必要に応じ、他の成分、例えばカーボンブラック、シリカ、クレー、ケイソウ土、タルクなどの充てん剤や補強剤、可塑剤、着色料などを配合することができるし、さらに本発明の主旨を逸脱しない範囲であれば、従来公知の加硫剤や促進剤を1種以上配合してもよい。また加硫促進剤の促進能力をさらに増大させる為にジメチルスルfonyl、4,4'-ジクロロジフェニルスルfonyl、ジメチルスルfonylキサイド等を配合しても良い。このようにして得られた加硫組成物は、常法に従って加硫される。

【0012】この加硫方法としては、例えばロール型ゴムミル又はパンパリーミキサーで混練後、型に入れ加圧して一次加硫し、次いで二次加硫する方法が挙げられる。一般に一次加硫の条件として、温度100～210℃、時間3～180分、圧力20～100kg/cm²の範囲が、二次加硫の条件としては、温度150～300℃、時間0～30時間の範囲が採用される。また、他の加硫手段として、射出又は押出などの予備成形をしたち加硫する方法、あるいはメチルエチルケトン、アセトン、シクロヘキサンなどのケトン類、メチルエチルエーテル、ジエチルエーテル、ジオキサン、テトラヒドロフランなどのエーテル類などの1種又は2種以上を媒体とする溶液又は分散液を調製し、これを紙、繊維、フィルム、シート、金属板、チューブ、パイプ、タンク、大型容器その他の成形品の表面上を被覆し加硫する方法など用いることができる。

【0013】本発明のフッ素化エラストマー加硫物は、優れた耐熱性、耐油性、耐薬品性などを有していることから、各種の工業分野、例えば自動車、船舶、航空機、

油圧、一般機械工業、公害関連部門などの分野において、O-リングやガスケットなどのシール材、ダイヤフラム、ホース、ロール、シート材などとして広く用いられている。

【0014】

【実施例】以下に実施例をもって本発明をさらに詳細に説明する。

【0015】

【実施例1～5、比較例1～3】ミキシングロール(2

10 本ロール)にて表1に示す配合割合の材料を混練し、尚、各種の加硫促進剤のホスフィン化合物の配合量は等モル量の関係にあったその一部を取り、モンサントカンパニーレオメーターODR2000にて加硫特性(180℃)を測定した。残りは一夜放置して熟成させ、再度、混練を行ない、所定の温度の金型に入れプレス成形した。得られたプレス加硫シートを232℃24時間、オープン加硫した。一夜放置後、JIS K-6301に基き引張物性及び硬さを測定した。結果を表2に示した。

20 20 【0016】比較例1～3に示すように従来の基準となるトリフェニルホスフィンをはじめトリス(4-メチルフェニル)ホスフィン、トリス(p-クロロフェニル)ホスフィンを加硫促進剤として用いた場合は、適正加硫時間(最高粘度と最低粘度の差で表わす加硫度の90%点に到達する迄の時間Tc90)が大きく、加硫速度がかなり遅いため実用的でなかったが、実施例1～5に示すトリス(4-メトキシフェニル)ホスフィン、トリス(2,6-ジメトキシフェニル)ホスフィン、同酢酸塩を加硫促進剤として用いた場合、加硫速度が極めて速い30 ことがわかった。引張物性の上でもゴムとして充分なる値であり、実用的な加硫促進剤であった。

【0017】

【表1】

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
ミラフロン ¹⁾ FR-5520	100	100	100	100	100	100	100	100
ミラフロン ¹⁾ FR-5312N						100		
ミラフロン ¹⁾ FR-5313							100	
MTカーボンプラック	20	20	20	20	20	20	20	20
水酸化けいがく ²⁾ / 酸化マグネシウム ³⁾	6/3	6/3	6/3	6/3	6/3	6/3	6/3	6/3
ビスフェノールAF	2	2	2	2	2	2	2	2
トリフェニルホスファイン ⁴⁾ (M.W 262.3)	0.405							
トリス(4-メチフェニル)ホスفات ⁴⁾ (M.W 304.4)		0.470						
トリス(4-メチフェニル)ホスファジ ⁴⁾ (M.W 352.4)			0.488					
トリス(2,6-ジメチフェニル)ホスファジ ⁴⁾ (M.W 442.5)						0.544		
トリス(2,6-ジメチフェニル)ホスファジ ⁴⁾ (M.W 502.6)							0.683	0.683
								0.776

- 1) ミラフロンは旭化成工業(株) フッ素ゴムの商品名です。
 2) 近江化学工業(株) 製品「カルビット」を使用する。
 3) 協和化学工業(株) 製品「ヨーワマーク#150」を使用する。
 4) 5種のホスファジ化合物の各配合量は相互に等モル量の関係にあります。

	比較例 1	比較例 2	比較例 3	実施例 1	実施例 2	実施例 3	実施例 4	実施例 5
5) 最低粘度 (kg-cm)	4.9	5.4		5.3	6.4	21	23	5.6
加硫速度 (kg-cm)	41.5	40.1		40.0	50.3	51	39	45.1
スコーチタイム tc10 (分)	24.4	10.0		4.8	1.9	2.4	3.4	3.8
適正加硫時間 tc9.0 (分)	51.5	18.0	150 以上	7.1	2.5	3.9	6.4	6.2
加硫 177°Cプレス加硫 (分)	200 °C 60 分	200 °C 15 分		200 °C 10 分	170 °C 8 分	180 °C 8 分	180 °C 12 分	180 °C 15 分
硫化 232°Cオーブン加硫 (時間)	24時間	24時間		24時間	24時間	24時間	24時間	24時間
一般硬度 (JIS K6301 A型)	66	66		67	71	71	72	69
100%モジュラス (kg-cm ²)	29	33		33	60	55	52	50
引張強度 (kg-cm ²)	185	190		195	180	190	180	185
伸長び (%)	270	265		270	230	230	265	260

5) モンサントカンパニーレオメーターODR 2000 測定温度 180°C

【0019】

【発明の効果】本発明は、アルコキシ基又はエノキシ基又はその両方で置換されたトリフェニルホスフィンを40
ボリオール加硫フッ素ゴム加硫促進剤として用いること

により、フルオロエラストマー加硫組成物にすぐれた加硫速度と、すぐれたゴム弾性と引張物性（引張強さ、伸び）を与えるという効果を奏するので、その工業的価値は大きい。